

B&amp;W 10

## MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

Patent Number: JP60143633

Publication date: 1985-07-29

Inventor(s): HONMA YOSHIO; others: 02

Applicant(s): HITACHI SEISAKUSHO KK

Requested Patent:  JP60143633

Application Number: JP19840250543 19841129

Priority Number(s):

IPC Classification: H01L21/302

EC Classification:

Equivalents: JP1441504C, JP61004179B

### Abstract

**PURPOSE:** To enable to perform a dry etching on silicon or silicon compounds sticking on the surface of a semiconductor substrate while preventing a hindrance due to carbons to the dry etching by a method wherein a plasma etching or a sputter etching is performed on the surface thereof using fluorine-containing hydrocarbon having the carbons as etching gas.

**CONSTITUTION:** When fluorine-containing hydrocarbon is used as etching gas, C ions and radicals generate, but H ions and radicals are also produced simultaneously and both are easily polymerized by the energy of plasma. For example, the two are polymerized into a compound in the form of -(CH<sub>2</sub>)- and the compound adheres on a material to be etched or the sidewall surface of a reaction vessel or is exhausted to the exterior. Fluorine-containing hydrocarbon having a small number of Cs is desirable as etching gas, because the less the number of Cs is, the less the hindrance due to the Cs to a dry etching is. In particular, fluorine-containing hydrocarbon having the number of Cs of less than two is desirable as etching gas. When gas containing at least one selected from among methyl fluoride, fluoroform, trifluoroethylen, vinyl fluoride, ethyl fluoride or diofluoroethane is used as etching gas, a more favorable result is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

# BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-143633

⑬ Int. Cl.  
H 01 L 21/302

識別記号  
厅内整理番号  
F-8223-5F

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月29日

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 半導体装置の製造方法

⑯ 特願 昭59-250543  
⑰ 出願 昭51(1976)4月28日  
⑱ 特願 昭51-47714の分割

⑲ 発明者 本間 喜夫 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発明者 野沢 悠夫 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発明者 原田 征喜 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

⑲ 代理人 弁理士 高橋 明夫 外1名

## 明細書

発明の名称 半導体装置の製造方法

### 特許請求の範囲

フッ化メチル、フルオロホルム、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化エチルもしくはジフルオロエタンから選ばれた少なくとも一者を含有するガスを用いて半導体基板表面のシリコンもしくはシリコン化合物をプラズマエッティングもしくはスパッタエッティングすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

### 発明の詳細な説明

#### 〔発明の利用分野〕

本発明は半導体装置の製造方法に関し、詳しくは半導体基板表面のシリコンもしくはシリコン化合物を、炭素による障害を防止しつつドライエッティングすることのできる半導体装置の製造方法に関する。

#### 〔発明の背景〕

周知のように、半導体装置の製造方法に用いられる食刻方法として、プラズマエッティングや高周

波スパッタエッティングが行なわれるようになった。

プラズマエッティングは、CF<sub>4</sub>、CCl<sub>4</sub>、酸素などのガスを数10~0.01 Torrの圧力下で反応室内においてプラズマ化し、このプラズマと半導体基板を接触させて、プラズマ化したガスとの反応によってエッティングするものである。

また、スパッタエッティングは、Arなどの不活性ガスを約0.1~10<sup>-4</sup> Torrの圧力下でプラズマ化したものを加速して、半導体基板表面に衝突させ、その際のイオン衝撃によって食刻を行なう方法である。このスパッタエッティングにおいて、上記CF<sub>4</sub>やCCl<sub>4</sub>などの反応性ガスを使用すれば、イオン衝撃と化学反応の両者によって食刻が行なわれる。

しかるに、上記CF<sub>4</sub>やCCl<sub>4</sub>など、炭素とハロゲン元素からなるガスを用いて上記プラズマエッティングやスパッタエッティングを行なうと、フッ素や塩素と分離した炭素が、半導体基板の表面や反応容器の壁面に付着し、表面の黒変や汚染を生ずることが多い。

# BEST AVAILABLE COPY

とくに、半導体基板表面に付着した炭素は、高精度な微細加工を妨げ、半導体装置製造の歩留まりを低下させる原因の一つになっていた。

## 【発明の目的】

本発明の目的は、上記従来の問題を解決し、炭素による大きな障害を受けることなしに、シリコンもしくはシリコン化合物をドライエッチすることのできる、半導体装置の製造方法を提供することである。

## 【発明の概要】

上記目的を達成するため、本発明は、含フッ素炭化水素をエッティングガスとして用いて、プラズマエッティングもしくはスパッタエッティングすることにより、シリコンもしくはシリコン化合物を高い精度でエッティングするものである。

従来最も多く用いられたフッ化炭素をエッティングガスとして使用すると、上記のように炭素による障害が生ずる。

すなわち、フッ素イオン $F^-$ やフッ素ラジカル $F^{\cdot}$ はシリコンのエッティングに主として有効で、

- 3 -

これに対し、 $CH_3F$ などのように、含フッ素炭化水素をエッティングガスとして使用すると、上記フッ化炭素の場合と同様にCイオンやラジカルは生ずるが、Hイオンやラジカルも同時に生成される。

CとHのラジカルやイオンが共存するプラズマ中においては、両者はプラズマのエネルギーによって容易に重合し、たとえば-( $CH_2$ )-という形の化合物となって、被エッティング物や反応容器壁面上に付着したり、あるいは外部に排出されたりする。

上記-( $CH_2$ )-のような重合物は、中性化して安定であるため、被エッティング物に打込まれることはほとんどなく、単に表面に吸着されるのみである。

このような表面上に付着した-( $CH_2$ )-は、レジスト膜を除去するために行なわれる酸素プラズマによる酸化によって容易に除去できるため、 $CF_3$ などフッ化炭素を用いた際に生ずる上記問題が生ずる恐れは極めて少ない。

特開昭60-143633(2)

$CF_3$ の形のイオンやラジカルは酸化シリコンなどのエッティングに有効であるといわれている。

しかし、Fと分離されて生じたCは、シリコンやその化合物をエッティングする化学的作用は有しておらず、反応性スパッタエッティングなどの際に、被エッティング物の表面に打込まれて汚染の原因となる。

このようなCによって表面が汚染されたシリコン基板上に配線を形成すると、両者間の接触抵抗が大きくなり、良好なコンタクトを得ることは難しくなる。

上記汚染層は、フッ酸を含むエッチ液を用いても除去することはできない。上記反応性スパッタエッティングなどを行なった後、酸素イオンを照射して、 $Si$ を $SiO_2$ とし、フッ酸処理を用いてこの酸化物層を除去することにより、汚染層を除去することは可能であるが、酸素イオンの照射という煩雑な工程が必要であるばかりでなく、照射された酸素イオンによって、基板などが損傷される。という問題が生ずる。

- 4 -

上記含フッ素炭化水素は、Cの数が少ないとほど、Cによる障害が少なく、好ましい。

とくに、Cの数が2以下の含フッ素炭化水素であるフッ化メチル( $CH_3F$ )、フルオロホルム( $CHF_3$ )、トリフルオロエチレン( $C_2HF_5$ )、フッ化ビニル( $C_2H_4F$ )、フッ化エチル( $C_2H_5F$ )、もしくはジフルオロエタン( $C_2H_4F_2$ )をエッティングガスとして使用すると、 $O_2$ の添加や酸素イオンの照射を行なわなくても、便めて好ましい結果が得られる。

すなわち、シリコン基板上に形成された $SiO_2$ 膜の所望部分を、ホトレジスト膜をマスクに用い、ドライエッティングによって選択エッチする際に、 $CF_3$ などをエッティングガスとして用いると、 $SiO_2$ 膜の除去によって露出されたシリコン基板表面がCによって汚染される。

この汚染された基板上に電極や配線を形成すると、上記のように両者間の接触抵抗が大きくなり、良好なコンタクトが得られなくなる。

上記汚染は、 $SiO_2$ 膜の選択エッチの後に行

- 5 -

-188-

- 6 -

なわれる酸素プラズマを用いたホトレジスト膜の除去の際には除去されず、さらに酸素イオンを照射する必要がある。

しかし、Cの数が2以下である上記含フッ素炭化水素をエッティングガスとして使用すると、 $\text{SiO}_2$ 膜の選択エッチ後に引き続いて行なわれる、酸素プラズマによるホトレジスト膜の除去の際に、Cによる汚染層は除去され、酸素イオンの照射を行なわせなくても、接触抵抗の小さい良好なコンタクトが形成できる。

$\text{CH}_2\text{F}$ など、Cの数が2以下である上記含フッ素炭化水素をエッティングガスとして用い、ガス圧 $0.2 \sim 0.3 \text{ Torr}$ 、出力 $200 \sim 300 \text{ W} / 400 \text{ KHz}$ という条件で、ホトレジスト膜をマスクにして $\text{SiO}_2$ 膜を選択エッチした場合の結果を第1表に示す。なお、装置は、平行平板形反応性スパッタエッティング装置を使用した。

エッティングガス	エッティング速度(Å/分)		基板表面の汚染層
	Si	$\text{SiO}_2$	
$\text{CF}_2\text{F}$	50	400	10~15分の $\text{O}_2$ 、 プラズマ処理で除去
$\text{CHF}_3$	100	500	"
$\text{C}_2\text{HF}_2$	50	500	"
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}$	~10	200	約30分の $\text{O}_2$ 、 プラズマ処理で除去
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	~10	150	"
$\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$	~10	150	"

第1表から明らかなように、本発明によれば、エッティングガス中に酸素を添加したり、あるいは、酸素イオンを照射したりすることなしに、酸素プラズマと接触させるだけで、Cによる汚染層が除去される。

従って、 $\text{SiO}_2$ 膜の選択的エッティングに引き続いて行なわれる、酸素プラズマを用いたホトレジスト膜除去の際に、Cによる汚染層も同時に除

- 7 -

去され、そのまま電極や配線の形成に供することができる。

また、 $\text{CF}_2$ をエッティングガスとして用いると、Siのエッティング速度が $\text{SiO}_2$ のエッティング速度よりはるかに大きいので、 $\text{SiO}_2$ 膜の所望部分を選択的に除去して、コンタクト孔を形成するには困難である。 $\text{CF}_2$ に $\text{H}_2$ を添加にしてエッティングを行なえば、Siと $\text{SiO}_2$ のエッティング速度比を逆転できるが、 $\text{H}_2$ は爆発性を有し危険なので、取扱いに特別な注意を必要とする。

しかし、第1表に示したように、本願発明によれば、Siに対して十分大きいエッティング速度比で $\text{SiO}_2$ をエッティングすることができ、しかも危険な $\text{H}_2$ を添加していないので、特別な注意は必要ない。

上記各含フッ素炭化水素は、それぞれ単独で使用してもよく、また、複数種混合して使用してもよいことはいうまでもない。

#### 【発明の効果】

上記説明から明らかなように、本発明によれば、

被エッチ物に対するCの障害を防止できる、水素を添加する必要がないので安全性が高く実施が容易である、などの利点を有しており、実用上極めて有用である。

代理人 弁理士 高橋 明



- 9 -